

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

EP04/12340

REC'D	18 NOV. 2004
WIPO	PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 52 101.1
Anmeldetag: 04. November 2003
Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft, 67056 Ludwigshafen/DE;
 Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der
 Wissenschaften eV, 80539 München/DE.
Bezeichnung: Polyurethandispersion mit Siloxangruppen
IPC: C 08 G, C 09 D, C 09 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 12. August 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
 Im Auftrag

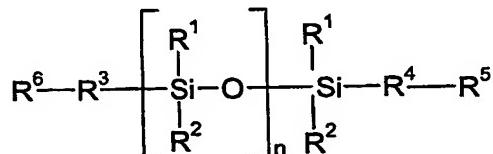
Wehner

PRIORITY DOCUMENT
 SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
 COMPLIANCE WITH
 RULE 17.1(a) OR (b)

Polyurethandispersion mit Siloxangruppen

Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft wässrige Dispersion eines Polyurethans, erhältlich durch Umsetzung von Polyisocyanaten und mit Isocyanat reaktiven Verbindungen in Miniemulsion, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den mit Isocyanat reaktiven Verbindungen zumindest zum Teil um Polysiloxane der Formel I



10 handelt wobei,

R¹ und R² unabhängig voneinander für einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit maximal 20 C-Atomen, der gegebenenfalls auch Heteroatome wie O oder N enthalten kann, stehen,

15 R³ und R⁴ unabhängig voneinander für eine Einfachbindung oder einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit maximal 20 C-Atomen, der gegebenenfalls auch Heteroatome wie O oder N enthalten kann, stehen

20 R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander für eine Gruppe OH, SH, NH₂ oder NHR⁷ stehen und R⁷ ein einwertiger Kohlenwasserstoffrest mit maximal 20 C-Atomen, der gegebenenfalls auch Heteroatome wie O oder N enthalten kann, ist

und n für eine ganze Zahl von 1 bis 100 steht.

25 Polyurethane werden üblicherweise durch Umsetzung ihrer Ausgangsverbindungen (Isocyanate und mit Isocyanaten reaktive Verbindungen) in einem organischen Lösemittel hergestellt. Durch Dispergierung des erhaltenen Polyurthans in Wasser erhält man eine sogenannte Sekundärdispersion.

30 Polyurethandispersionen können auch direkt durch Umsetzung der Ausgangsverbindungen in wässriger Phase erhalten werden (Primärdisperionen).

Dies ist möglich durch das in WO 02/064657 beschriebene Verfahren der Polymerisa-

35 tion in Miniemulsion.

Bei diesem Verfahren werden die Ausgangsverbindungen in Wasser in Gegenwart geringer Mengen einer hydrophoben Verbindung mit einer Wasserlöslichkeit kleiner 10^{-7} g/l Wasser (bei 21°C) emulgiert.

- 5 Die Größe der Tröpfchen wird durch bekannte Verfahren auf 50 bis 500 nm eingestellt. Durch die Gegenwart der hydrophoben Substanz tritt der Effekt der Ostwaldreifung (Anwachsen der Tröpfchen bis zur Phasentrennung) nicht auf.

- 10 In den Tröpfchen können vielmehr die Ausgangsverbindungen bei mehr oder weniger gleich bleibender Tröpfchengröße zu Polyurethanen umgesetzt werden. Auf diese Weise werden Polyurethan-primärdispersionen erhalten.

- 15 Gewünscht sind möglichst kleinteilige Polyurethandispersionen. Die Polyurethan-dispersionen sollen möglichst wenig niedermolekulare Bestandteile, die später aus den erhaltenen Filmen migrieren können, aufweisen.

- Die Polyurethandispersionen sollen eine hohe Stabilität aufweisen und gute anwendungstechnische Eigenschaften haben.

- 20 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher, die Stabilität und die anwendungs-technischen Eigenschaften in Miniemulsion erhältlichen Polyurethanprimärdispersionen zu verbessern.

- Demgemäß wurde die eingangs definierte wässrige Polyurethandisperion gefunden.
25 Gefunden wurde auch ein Verfahren zu ihrer Herstellung, sowie die Verwendung der Dispersion z.B. als Schaumstabilisator.

- Bei den Polyurethandispersionen der vorliegenden Anmeldung handelt es sich um
30 Primärdispersionen, die durch Umsetzung von Isocyanaten und mit Isocyanat reaktiven Verbindungen in wässriger Phase in Miniemulsion erhältlich sind, wie in WO 02/064657 beschrieben ist.

- Die Isocyanate und die mit Isocyanat reaktiven Verbindungen (kurz: Ausgangsverbin-dungen) werden dazu in Wasser mit Hilfe von oberflächenaktiven Verbindungen, z.B.
35 Emulgatoren oder Schutzkolloide, emulgiert.

- Wesentlich ist die Mitverwendung von hydrophoben Verbindungen als Costabilisatoren.
40 Diese Costabilisatoren haben eine Wasserlöslichkeit von vorzugsweise kleiner 10^{-5} , besonders bevorzugt kleiner 10^{-6} ; ganz besonders bevorzugt kleiner 10^{-7} g/Liter Was-
ser bei 21°C, 1 bar.

Die Menge der Costabilisatoren kann z.B. 0,1 bis 10 Gew.-Teile, insbesondere 1 bis 3 Gew.-Teile auf 100 Gew.-Teile Ausgangsverbindungen betragen.

- 5 Als Costabilisatoren in Betracht kommen z.B. Kohlenwasserstoffe wie Hexadecan, halogenierte Kohlenwasserstoffe, Silane, Siloxane, hydrophobe Öle (Olivenöl) oder auch Ausgangsverbindungen für das Polyurethan, soweit sie die notwendige Hydrophobie haben.
- 10 Insbesondere kommen auch die Polysiloxane der Formel I in Betracht. Bevorzugte Polysiloxane der Formel I haben daher die oben angegebenen Löslichkeiten der Costabilisatoren. Auf andere Costabilisatoren kann dann verzichtet werden. Das Polyurethan enthält dann keine Costabilisatoren, die aus den erhaltenen Beschichtungen migrieren können.
- 15 Insbesondere kann es sich bei mindestens 50 Gew.-% der Costabilisatoren um solche der Formel I handeln.

- Die Teilchengröße der emulgierten Tröpfchen der Ausgangsverbindungen beträgt vorzugsweise 50 bis 500 nm.

Die Teilchengröße kann durch bekannte Methoden wie Homogenisierung in Hochdruckhomogenisatoren oder Anwendung von Ultraschall eingestellt werden.

- 25 Die Umsetzung der Ausgangsverbindungen zum Polyurethan kann in bekannter Weise bei erhöhter Temperatur, z.B. von 20 bis 120°C, vorzugsweise 60 bis 100°C erfolgen.
- Die erhaltene Polyurethandispersion hat wie die Emulsion der Ausgangsverbindungen eine Tröpfchengröße von vorzugsweise 50 bis 500 nm, besonders bevorzugt 100 bis 300 nm.

Erfindungsgemäß handelt es sich bei den mit Isocyanat reaktiven Verbindungen zu mindest zum Teil um Polysiloxane der Formel I.

- 35 In dieser Formel stehen R¹ und R² unabhängig voneinander für einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit maximal 20 C-Atomen, der gegebenenfalls auch Heteroatome wie O oder N-Atome enthalten kann.
- Der Kohlenwasserstoffrest kann Sauerstoffatome z.B. als Ethergruppe oder Hydro-
- 40 xylgruppe enthalten.

Insbesondere stehen R¹ und R² für eine Alkylgruppe, besonders bevorzugt für eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, ganz besonders bevorzugt für eine C₁-C₄-Alkylgruppe.

Insbesondere stehen R¹ und R² für eine Methylgruppe.

5

R³ und R⁴ in der Formel I können unabhängig voneinander für eine Einfachbindung oder einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit maximal 20 C-Atomen, der gegebenenfalls auch Heteroatome wie O oder N enthalten kann, stehen.

10 Der Fall, dass R³ und R⁴ für eine Einfachbindung stehen ist so zu verstehen, dass R³ bzw. R⁴ in obiger Formel I wegfallen und R⁵ bzw. R⁶ direkt an das jeweilige Siliziumatom gebunden sind.

15 Falls R³ und R⁴ für einen Kohlenwasserstoffrest stehen, kann dieser Heteroatome z.B. als Ethergruppe, Hydroxylgruppe oder primäre oder sekundäre Aminogruppen enthalten.

Vorzugsweise stehen R³ und R⁴ unabhängig voneinander für eine Einfachbindung oder eine C₁-C₂₀-Alkylgruppe, insbesondere eine C₁-C₁₀-Alkylengruppe.

20

Besonders bevorzugt stehen R³ und R⁴ unabhängig voneinander für eine Einfachbindung oder eine C₁-C₆-Alkylengruppe.

25

R⁵ und R⁶ stehen unabhängig voneinander für eine Gruppe OH, SH, NH₂ oder NHR⁷.

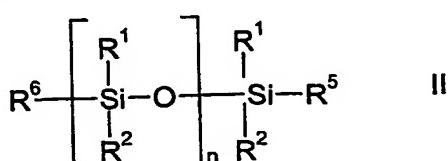
R⁷ hat dabei die Bedeutung von R¹. Insbesondere steht R⁷ für eine Alkylgruppe, besonders bevorzugt für eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, ganz besonders bevorzugt für eine C₁-C₄-Alkylgruppe.

30

Bevorzugt stehen R⁵ und R⁶ für eine Hydroxylgruppe (OH).

Die Variable n steht für eine ganze Zahl von 1 bis 100, vorzugsweise von 1 bis 50, besonders bevorzugt von 5 bis 50 und ganz besonders bevorzugt von 5 bis 40.

Als bevorzugte Verbindungen der Formel I seien z.B. Verbindungen der Formel II



35

genannt, in der R⁶ und R⁵ für eine Hydroxylgruppe und R¹ und R² für eine C₁-C₄-Alkylgruppe stehen.

Bevorzugte Verbindungen der Formel I sind auch solche, in denen R⁶ und R⁵ für eine Hydroxylgruppe stehen, R¹ und R² für eine C₁-C₄-Alkylgruppe und R³ und R⁴ für eine C₁-C₆-Alkylengruppe stehen.

- 5 Derartige Verbindungen sind z.B. unter dem Namen Tegomer® von Goldschmidt erhältlich.

Insgesamt ist das Polyurethan vorzugsweise aufgebaut aus:

- 10 a) Polyisocyanaten
- b) Polyolen, von denen
- 15 b₁) 10 bis 100 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Polyole (b), ein Molekulargewicht von 500 bis 5000 g/mol aufweisen,
- b₂) 0 bis 90 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Polyole (b), ein Molekulargewicht von 60 bis 500 g/mol aufweisen,
- 20 c) von den Monomeren (a) und (b) verschiedene Monomere mit wenigstens einer Isocyanatgruppe oder wenigstens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe, die darüber hinaus wenigstens eine hydrophile Gruppe oder eine potentiell hydrophile Gruppe tragen,
- 25 d) gegebenenfalls weiteren von den Monomeren (a) bis (c) verschiedenen Verbindungen mit mindestens 2 gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen, von denen mindestens eine Gruppe eine primäre oder sekundäre Aminogruppe oder eine Mercaptogruppe ist,
- 30 e) gegebenenfalls von den Monomeren (a) bis (d) verschiedenen einwertigen Verbindungen mit einer reaktiven Gruppe, bei der es sich um eine alkoholische Hydroxylgruppe, eine primäre oder sekundäre Aminogruppe oder eine Isocyanatgruppe handelt.
- 35 Insbesondere zu nennen sind als Monomere (a) Diisocyanate X(NCO)₂, wobei X für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 15 Kohlenstoffatomen, einen cycloaliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen steht. Beispiele derartiger Diisocyanate sind Tetramethylendiisocyanat, Hexamethylen-diisocyanat, Dodecamethylendiisocyanat, 1,4-Diisocyanatocyclohexan, 1-Isocyanato-40 3,5,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (IPDI), 2,2-Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)-propan, Trimethylhexandiisocyanat, 1,4-Diisocyanatobenzol, 2,4-Diisocyanatotoluol,

2,6-Diisocyanatotoluol, 4,4'-Diisocyanato-diphenylmethan, 2,4'-Diisocyanato-diphenylmethan, p-Xylylendiisocyanat, Tetramethylxylylendiisocyanat (TMXDI), die Isomeren des Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)methans (HMDI) wie das trans/trans-, das cis/cis- und das cis/trans-Isomere sowie aus diesen Verbindungen bestehende Gemische.

5

Derartige Diisocyanate sind im Handel erhältlich.

Als Gemische dieser Isocyanate sind besonders die Mischungen der jeweiligen Strukturisomeren von Diisocyanatotoluol und Diisocyanato-diphenylmethan von Bedeutung, insbesondere ist die Mischung aus 80 mol-% 2,4-Diisocyanatotoluol und 20 mol-% 2,6-Diisocyanatotoluol geeignet. Weiterhin sind die Mischungen von aromatischen Isocyanaten wie 2,4-Diisocyanatotoluol und/oder 2,6-Diisocyanatotoluol mit aliphatischen oder cycloaliphatischen Isocyanaten wie Hexamethylendiisocyanat oder IPDI besonders vorteilhaft, wobei das bevorzugte Mischungsverhältnis der aliphatischen zu aromatischen Isocyanate 4 : 1 bis 1 : 4 beträgt.

10

15

Auch Polyisocyanate mit mehr als 2 Isocyanatgruppen können mitverwendet werden. In Betracht kommen z.B. Isocyanate und Biurete z.B. des Hexamethylendiisocyanats.

20

Zum Aufbau der Polyurethane kann man als Verbindungen außer den vorgenannten auch Isocyanate einsetzen, die neben den freien Isocyanatgruppen weitere verkappte Isocyanatgruppen, z.B. Uretdiongruppen tragen.

25

Im Hinblick auf gute Filmbildung und Elastizität kommen als Polyole (b) vornehmlich höhermolekulare Polyole (b1) in Betracht, die ein Molekulargewicht von etwa 500 bis 5000, vorzugsweise von etwa 1000 bis 3000 g/mol haben. Es handelt sich hierbei um das zahlenmittlere Molgewicht Mn. Mn ergibt sich durch Bestimmung der Anzahl der Endgruppen (OH-Zahl).

30

Bei den Polyolen (b1) kann es sich um Polyesterpolyole handeln, die z.B. aus Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 19, S. 62 bis 65 bekannt sind. Bevorzugt werden Polyesterpolyole eingesetzt, die durch Umsetzung von zweiwertigen Alkoholen mit zweiwertigen Carbonsäuren erhalten werden. Anstelle der freien Polycarbonsäuren können auch die entsprechenden Polycarbonsäureanhydride oder entsprechende Polycarbonsäureester von niederen Alkoholen oder deren Gemische zur Herstellung der Polyesterpolyole verwendet werden. Die Polycarbonsäuren können aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch, aromatisch oder heterocyclisch sein und gegebenenfalls, z.B. durch Halogenatome, substituiert und/oder ungesättigt sein.

35

40

Als Beispiele hierfür seien genannt: Korksäure, Azelainsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Endomethylentetrahydrophthalsäureanhydrid,

hydrid, Glutarsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, dimere Fettsäuren. Bevorzugt sind Dicarbonsäuren der allgemeinen Formel HOOC-(CH₂)_yCOOH, wobei y eine Zahl von 1 bis 20, bevorzugt eine gerade Zahl von 2 bis 20 ist, z.B. Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure und Dodecandicarbonsäure.

5

Als mehrwertige Alkohole kommen z.B. Ethylenglykol, Propan-1,2-diol, Propan-1,3-diol, Butan-1,3-diol, Buten-1,4-diol, Butin-1,4-diol, Pentan-1,5-diol, Neopentylglykol, Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexane wie 1,4-Bis-(hydroxymethyl)cyclohexan, 2-Methylpropan-1,3-diol, Methylpentandiole, ferner Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Polyethylenglykol, Dipropylenglykol, Polypropylenglykol, Dibutylenglykol und Polybutylenglykole in Betracht. Bevorzugt sind Alkohole der allgemeinen Formel HO-(CH₂)_x-OH, wobei x eine Zahl von 1 bis 20, bevorzugt eine gerade Zahl von 2 bis 20 ist. Beispiele hierfür sind Ethylenglycol, Butan-1,4-diol, Hexan-1,6-diol, Octan-1,8-diol und Dodecan-1,12-diol. Weiterhin bevorzugt ist Neopentylglykol.

10

15

Ferner kommen gegebenenfalls auch Polycarbonat-Diole, wie sie z.B. durch Umsetzung von Phosgen mit einem Überschuss von den als Aufbaukomponenten für die Polyesterpolyole genannten niedermolekularen Alkohole erhalten werden können, in Betracht.

20

Gegebenenfalls können auch Polyesterpolyole auf Lacton-Basis mitverwendet werden, wobei es sich um Homo- oder Mischpolymerivate von Lactonen, bevorzugt um endständige Hydroxylgruppen aufweisende Anlagerungsprodukte von Lactonen an geeignete difunktionelle Startermoleküle handelt. Als Lactone kommen bevorzugt solche in

25

Betracht, die sich von Verbindungen der allgemeinen Formel HO-(CH₂)_z-COOH ableiten, wobei z eine Zahl von 1 bis 20 ist und ein H-Atom einer Methyleneinheit auch durch einen C₁- bis C₄-Alkylrest substituiert sein kann. Beispiele sind ϵ -Caprolacton, β -Propiolacton, γ -Butyrolacton und/oder Methyl- ϵ -caprolacton sowie deren Gemische.

30

Geeignete Starterkomponenten sind z.B. die vorstehend als Aufbaukomponente für die Polyesterpolyole genannten niedermolekularen zweiwertigen Alkohole. Die entsprechenden Polymerivate des ϵ -Caprolactons sind besonders bevorzugt. Auch niedere Polyesterdiole oder Polyetherdiole können als Starter zur Herstellung der Lacton-Polymerate eingesetzt sein. Anstelle der Polymerivate von Lactonen können auch die entsprechenden, chemisch äquivalenten Polykondensate der den Lactonen entsprechenden Hydroxycarbonsäuren, eingesetzt werden.

35

Polyetherpolyole sind insbesondere durch Polymerisation von Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Tetrahydrofuran, Styroloxid oder Epichlorhydrin mit sich selbst, z.B. in Gegenwart von BF₃ oder durch Anlagerung dieser Verbindungen gegebenenfalls im Gemisch oder nacheinander, an Startkomponenten mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen, wie Alkohole oder Amine, z.B. Wasser, Ethylenglykol, Propan-1,2-diol, Propan-1,3-diol, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)-propan oder Anilin erhältlich. Besonders bevor-

zugt sind Polypropylenoxid, Polytetrahydrofuran eines Molekulargewichts von 240 bis 5000, und vor allem 500 bis 4500.

Unter b₁) fallen nur Polyetherpolyole, die zu weniger als 20 Gew.-% aus Ethylenoxid bestehen. Polyetherdiole mit mindestens 20 Gew.-% sind hydrophile Polyetherdiole, welche zu Monomeren c) zählen.

Gegebenenfalls können auch Polyhydroxyolefine mitverwendet werden, bevorzugt solche mit 2 endständigen Hydroxylgruppen, z.B. α,-ω-Dihydroxypolybutadien, α,-ω-Dihydroxymethacrylester oder α,-ω-Dihydroxypolyacrylester als Monomere (c1). Solche Verbindungen sind beispielsweise aus der EP-A 0622378 bekannt. Weitere geeignete Polyole sind Polyacetale, Polysiloxane und Alkydharze.

Die Härte und der Elastizitätsmodul der Polyurethane lassen sich erhöhen, wenn als Diole (b) neben den Diolen (b1) noch niedermolekulare Diole (b2) mit einem Molekulargewicht von etwa 60 bis 500, vorzugsweise von 62 bis 200 g/mol, eingesetzt werden.

Als Monomere (b2) werden vor allem die Aufbaukomponenten der für die Herstellung von Polyesterpolyolen genannten kurzkettigen Alkandiole eingesetzt, wobei die unverzweigten Diole mit 2 bis 12 C-Atomen und einer gradzahligen Anzahl von C-Atomen sowie Pentan-1,5-diol und Neopentylglykol bevorzugt werden.

Als Polyole b₂) kommen z.B. Ethylenglykol, Propan-1,2-diol, Propan-1,3-diol, Butan-1,3-diol, Buten-1,4-diol, Butin-1,4-diol, Pentan-1,5-diol, Neopentylglykol, Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexane wie 1,4-Bis-(hydroxymethyl)cyclohexan, 2-Methylpropan-1,3-diol, Methylpentandiole, ferner Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Polyethylenglykol, Dipropylenglykol, Polypropylenglykol, Dibutylenglykol und Polybutylenglykole in Betracht. Bevorzugt sind Alkohole der allgemeinen Formel HO-(CH₂)_x-OH, wobei x eine Zahl von 1 bis 20, bevorzugt eine gerade Zahl von 2 bis 20 ist. Beispiele hierfür sind Ethylenglycol, Butan-1,4-diol, Hexan-1,6-diol, Octan-1,8-diol und Dodecan-1,12-diol. Weiterhin bevorzugt ist Neopentylglykol.

Bevorzugt beträgt der Anteil der Polyole (b₁), bezogen auf die Gesamtmenge der Diole (b) 10 bis 100 mol-% und der Anteil der Monomere (b₂), bezogen auf die Gesamtmenge der Diole (b) 0 bis 90 mol-%. Besonders bevorzugt beträgt das Verhältnis der Diole (b₁) zu den Monomeren (b₂) 0,1 : 1 bis 5:1, besonders bevorzugt 0,2 : 1 bis 2 : 1.

Um die Wasserdispergierbarkeit der Polyurethane zu verbessern, können die Polyurethane von den Komponenten (a), (b) und (d) verschiedene Monomere (c), die wenigstens eine Isocyanatgruppe oder wenigstens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppe und darüber hinaus wenigstens eine hydrophile Gruppe oder eine

Gruppe, die sich in eine hydrophile Gruppe überführen lässt, tragen, als Aufbaukomponente enthalten.

Derartige hydrophile Monomere können zwar mitverwendet werden, sind aber für eine

- 5 stabile Miniemulsion nicht erforderlich. Vorzugsweise ist der Gehalt an ionischen Gruppen kleiner 100 mmol pro 1000 g Polyurethan; besonders bevorzugt enthält das Polyurethan keine Monomeren c).

- 10 Die Monomere (d), die von den Monomeren (a) bis (c) verschieden sind und welche gegebenenfalls auch Bestandteile des Polyurethans sind, dienen im allgemeinen der Vernetzung oder der Kettenverlängerung.

15 Alkohole mit einer höheren Wertigkeit als 2, die zur Einstellung eines gewissen Verzweigungs- oder Vernetzungsgrades dienen können, sind z.B. Trimethylolpropan,

- Glycerin oder Zucker.

Ferner kommen Monoalkohole in Betracht, die neben der Hydroxyl-Gruppe eine weitere gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppe tragen wie Monoalkohole mit einer oder mehreren primären und/oder sekundären Aminogruppen, z.B. Monoethanolamin.

- 20 Polyamine mit 2 oder mehr primären und/oder sekundären Aminogruppen werden vor allem dann eingesetzt, wenn die Kettenverlängerung bzw. Vernetzung in Gegenwart von Wasser stattfinden soll, da Amine in der Regel schneller als Alkohole oder Wasser mit Isocyanaten reagieren. Das ist häufig dann erforderlich, wenn wässrige Dispersio-
- 25 nen von vernetzten Polyurethanen oder Polyurethanen mit hohem Molgewicht gewünscht werden.

- 30 Hierzu geeignete Amine sind im allgemeinen polyfunktionelle Amine des Molgewichtsbereiches von 32 bis 500 g/mol, vorzugsweise von 60 bis 300 g/mol, welche mindestens zwei Aminogruppen, ausgewählt aus der Gruppe der primären und sekundären Aminogruppen, enthalten. Beispiele hierfür sind Diamine wie Diaminoethan, Diaminopropane, Diaminobutane, Diaminohexane, Piperazin, 2,5-Dimethylpiperazin, Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethyl-cyclohexan (Isophorondiamin, IPDA), 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, 1,4-Diaminocyclohexan, Aminoethylethanolamin, Hydrazin, Hydrazinhydrat oder Triamine wie Diethylentriamin oder 1,8-Diamino-4-aminomethyloctan.

- 35 Die Amine können auch in blockierter Form, z.B. in Form der entsprechenden Ketimine (siehe z.B. CA-A 1 129 128), Ketazine (vgl. z.B. die US-A 4 269 748) oder Aminsalze (s. US-A 4 292 226) eingesetzt werden. Auch Oxazolidine, wie sie beispielsweise in der US-A 4 192 937 verwendet werden, stellen verkappte Polyamine dar, die für die

Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethane zur Kettenverlängerung der Prepolymeren eingesetzt werden können.

Monomere (e), die gegebenenfalls mitverwendet werden, sind Monoisocyanate, Monoalkohole und monoprimary und -sekundäre Amine. Im allgemeinen beträgt ihr Anteil maximal 10 mol-%, bezogen auf die gesamte Molmenge der Monomere. Diese monofunktionellen Verbindungen tragen üblicherweise weitere funktionelle Gruppen wie olefinische Gruppen oder Carbonylgruppen und dienen zur Einführung von funktionellen Gruppen in das Polyurethan, die die Dispergierung bzw. die Vernetzung oder weitere polymeranaloge Umsetzung des Polyurethans ermöglichen. In Betracht kommen hierfür Monomere wie Isopropenyl-a,a-dimethylbenzylisocyanat (TMI) und Ester von Acryl- oder Methacrylsäure wie Hydroxyethylacrylat oder Hydroxyethylmethacrylat.

Überzüge mit einem besonders guten Eigenschaftsprofil erhält man vor allem dann, wenn als Monomere (a) im wesentlichen nur aliphatische Diisocyanate, cycloaliphatische Diisocyanate oder araliphatische Diisocyanate eingesetzt werden.

Bei den Polysiloxanen kann es sich je nach Art der reaktiven Gruppen (R^5 und R^6) und nach Höhe der Molekulargewichte um Monomere b) oder d) handeln.

Durch den Gehalt an Polysiloxanen wird eine verbesserte Stabilität der Miniemulsion erreicht. Die erhaltenen Dispersionen sind sehr feinteilig.

Für eine derartige Stabilitätsverbesserung ist schon ein Gehalt von vorzugsweise mindestens 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 1 Gew.-%, insbesondere mindestens 2 Gew.-% oder 5 Gew.-% bezogen auf das Polyurethan ausreichend.

Der Gehalt an Polysiloxanen der Formel I kann insgesamt bis zu 90 Gew.-%, insbesondere bis zu 70 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 50 Gew.-% betragen.

Vorzugsweise beträgt der Gehalt z.B. 1 bis 70 Gew.-% bzw. 2 bis 50 Gew.-%, insbesondere 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Polyurethan.

Normalerweise werden die Komponenten (a) bis (e) sowie ihre jeweiligen Molmengen so gewählt, dass das Verhältnis A : B mit

- A der Molmenge an Isocyanatgruppen und
- B der Summe aus der Molmenge der Hydroxylgruppen und der Molmenge der funktionellen Gruppen, die mit Isocyanaten in einer Additionsreaktion reagieren können

0,5 : 1 bis 2 : 1, bevorzugt 0,8 : 1 bis 1,5, besonders bevorzugt 0,9 : 1 bis 1,2 : 1 beträgt. Ganz besonders bevorzugt liegt das Verhältnis A : B möglichst nahe an 1 : 1.

Die eingesetzten Monomere (a) bis (e) tragen im Mittel üblicherweise 1,5 bis 5, bevor-

- 5 zugt 1,9 bis 2,1, besonders bevorzugt 2,0 Isocyanatgruppen bzw. funktionelle Gruppen, die mit Isocyanaten in einer Additionsreaktion reagieren können.

Die Polyaddition der Komponenten (a) bis (e) zur Herstellung des Polyurethans erfolgt vorzugsweise bei Reaktionstemperaturen von bis zu 180°C, bevorzugt bis zu 100°C

- 10 unter Normaldruck, unter autogenem Druck oder unter Überdruck eines Fremdgases, z.B. Stickstoff oder Kohlendioxid.

Die Herstellung der Miniemulsionen ist bereits bekannt und wurde oben beschrieben.

- 15 An dieser Stelle sei noch auf die folgenden besonderen Ausführungsformen hingewiesen:

Herstellung der Polysiloxane

- 20 Die Polysiloxane der Formel I können aus ihren Ausgangsverbindungen in der gleichen wässrigen Phase, in der die Miniemulsion gebildet wird, hergestellt werden (*in situ*).

Die Herstellung kann vor, während oder nach der Herstellung der Miniemulsion erfolgen.

- 25 Insbesondere kann eine Miniemulsion aus den Ausgangsverbindungen der Polyurethane hergestellt werden und in dieser Miniemulsion die Umsetzung zu den Polysiloxanen und Polyurthanen erfolgen.

30 Hybridsysteme

Die wässrigen Dispersionen können neben dem Polyurethan weitere Polymere, insbesondere durch radikalische Polymerisation erhältliche Polymere enthalten. Vorzugsweise handelt es sich um sogenannte Hybridsysteme.

- 35 In diesen Hybridsystemen liegen das Polyurethan und Polymer in den dispergierten Teilchen im Gemisch vor und sind vorzugsweise zum Teil aneinander gebunden.

- 40 Bei der Herstellung der Hybridsysteme können die Ausgangsverbindungen des Polyurethans und die Monomere des durch radikalische Polymerisation erhaltenen Polymeren in der gleichen Miniemulsion polymerisiert werden, wie es z.B. in der DE-

A 10241294 (PF 53898) beschrieben ist. Die Hybridsysteme werden dann direkt durch Polymerisation in Miniemulsion erhalten.

Im Falle dieser Hybridsysteme beziehen sich die obigen Gewichtsanteile des Polysiloxans nicht auf das Polyurethan allein, sondern auf das ganze im Miniemulsion erhaltenen Hybridsysteme.

5 Im Falle dieser Hybridsysteme beziehen sich die obigen Gewichtsanteile des Polysiloxans nicht auf das Polyurethan allein, sondern auf das ganze im Miniemulsion erhaltenen Hybridsysteme.

10 Vorzugsweise besteht das durch radikalische Polymerisation erhältliche Polymer zu mindestens 60 Gew.-% aus C₁-C₂₀-Alkyl(meth)acrylaten. Der Anteil des Polyurethans in den Hybridsystemen kann z.B. 5 bis 95 Gew.-% betragen. Der Anteil des anderen Polymeren ergänzt sich entsprechend zu 100 % und kann ebenfalls 5 bis 95 Gew.-% betragen.

15 Die erfindungsgemäßen Dispersionen des Polyurethans (oder auch Hybridsystems) haben eine gute Stabilität.

Sie neigen kaum zur Agglomeration oder Sedimentation.

20 Die erhaltenen Dispersionsteilchen sind feinteiliger im Vergleich zu Polyurethanen ohne diese Polysiloxane.

Die Dispersionen haben gute anwendungstechnische Eigenschaften, insbesondere eine gute Haftung auf üblichen Substanzen aus Metall, Kunststoff oder Holz.

25 Die Dispersionen eignen sich gut als Bindemittel für Klebstoffe, Dichtungsmassen oder Beschichtungsmittel.

30 Die Dispersionen eignen sich auch gut als Bindemittel für kosmetische Zubereitungen, z.B. Haarspray, Styling-Gel, Nagellack, Make up oder Shampoo. Bei kosmetischen Zubereitungen beträgt der Gehalt der Polysiloxane der Formel I vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens aber 0,5 bis 10 Gew.-%.

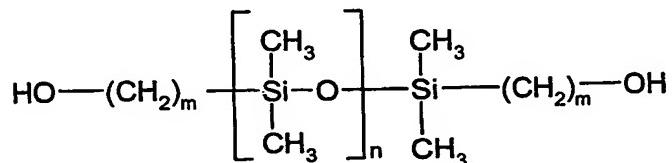
35 Insbesondere eignen sie sich auch als Schaumstabilisatoren, z.B. für Polyurethanschäume. Bei der Verwendung als Schaumstabilisator ist ein Gehalt von mindestens 10 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 20 Gew.-% und von maximal 80 Gew.-%, besonders bevorzugt maximal 60 Gew.-% Polysiloxan der Formel I im Polyurethan vorteilhaft.

Beispiele

Einsatzstoffe und Abkürzungen

5 IPDI: Isophorondiisocyanat

Tegomere:

Tegomer 2111: $n = 10$ 10 Tegomer 2311: $n = 30$

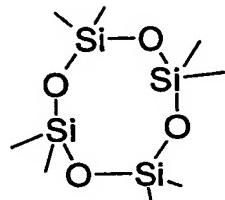
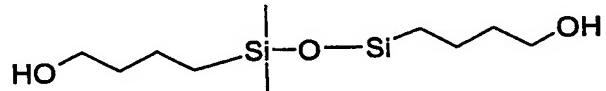
PU: Polyurethan

PS: Polystyrol

PA: Polyacrylat

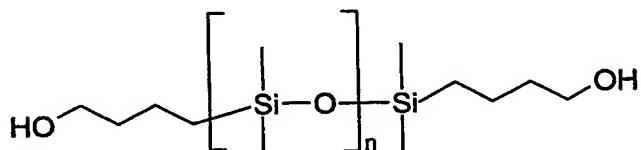
15 DDDBr: Didodecylmethammoniumbromid

M2BOH:



D4:

20



PDMS:

Beispiel 1:

6 g einer Monomermischung aus 0.5355 IPDI und 5.4645 g Tegomer 2311 werden mit 200 mg Hexadekan gemischt und zu einer Lösung auf 200 mg Natriumdodecylsulfat und 24 g Wasser gegeben. Nach einstündigem Rühren bei höchster Magnetrührerstufe werden 50 mg Dioctylzinndilaurat als Katalysator zugegeben, dann wird die Miniemulsion durch zweiminütiges Ultraschallen (Branson Sonifier W450 Digital) bei einer Amplitude von 90 % (Branson Sonifier W450) unter Eiskühlung hergestellt. Anschließend wird die Temperatur auf 60°C erhöht. Die Reaktion ist nach 2 Stunden beendet.

Teilchengröße: 194 nm

10 Feststoffgehalt: 19.00 %

Molekulargewicht: $51.3 \cdot 10^3$ g/mol

Beispiel 2:

Wie Beispiel 1, die Monomermischung besteht aus 1.3456 g IPDI und 4.6544 g Tegomer 2311.

15 Teilchengröße: 198 nm

Feststoffgehalt: 19.96 %

Molekulargewicht: $40.5 \cdot 10^3$ g/mol

Beispiel 3:

Wie Beispiel 1, mit Dibutylzinndilaurat (DBTL) als Katalysator.

20 Teilchengröße: 434 nm

Feststoffgehalt: 20.41 %

Molekulargewicht: $20.2 \cdot 10^3$ g/mol

25

Beispiel 4:

6 g einer Monomermischung aus 0.6744 IPDI, 5.166 g Tegomer 2311 und 0.152 g Dodecanol werden mit 200 mg Hexadekan gemischt und zu einer Lösung aus 200 mg Natriumdodecylsulfat und 24 g Wasser gegeben. Nach einstündigem Rühren bei höchster Magnetrührerstufe werden 50 mg Dioctylzinndilaurat als Katalysator zugegeben, dann wird die Miniemulsion durch zweiminütiges Ultraschallen (Branson Sonifier W450 Digital) bei einer Amplitude von 90 % (Branson sonifier W450) unter Eiskühlung hergestellt. Anschließend wird die Temperatur auf 60°C erhöht. Die Reaktion ist nach 2 Stunden beendet.

30

35 Teilchengröße: 222 nm

Feststoffgehalt: 19.86 %

Molekulargewicht: $51.3 \cdot 10^3$ g/mol

Beispiel 5:

Wie Beispiel 4 mit einer Monomermischung aus 1.8840 g IDPI, 3.2584 g Tegomer 2111 und 0.8576 g Dodecandiol.

Teilchengröße: 116 nm

5 Feststoffgehalt: 10.98 %

Molekulargewicht: $51.3 \cdot 10^3$ g/mol

Beispiel 6 (Herstellung eines Hybridystems):

6 g einer Monomermischung aus 0.2678 g IPDI, 2.7323 g Tegomer 2311 und 3 g Styrol

10 werden mit 200 mg Hexadekan gemischt und zu einer Lösung auf 200 mg Natriumdecylsulfat und 24 g Wasser gegeben. Nach einstündigem Rühren bei höchster Magnetrührerstufe werden 25 mg Dioctylzinndilaurat als Katalysator zugegeben, dann wird die Miniemulsion durch zweiminütiges Ultraschallen (Branson Sonifier W450 Digital) bei einer Amplitude von 90 % (Branson sonifier W450) unter Eiskühlung hergestellt.

15 Anschließend wird die Temperatur auf 60°C erhöht. Nach 3 Stunden Reaktion bei 60°C wird die Temperatur auf 72°C erhöht und es werden 50 mg KPS (Kaliumpersulfat) zugesetzt. Die Reaktion ist nach 4 Stunden beendet.

Teilchengröße: 85 nm

Feststoffgehalt: 18.37 %

20 Molekulargewicht (des PU): $55.6 \cdot 10^3$ g/mol

Molekulargewicht (des PS): $513 \cdot 10^3$ g/mol

Beispiel 7:**Herstellung des Polysiloxan**

25 0.4 g Didodecylmethyammoniumbromid und 2 g 1 N NaOH werden zu 7.217 g D4 und 2.753 g M2BOH gegeben. Durch Rühren wird eine Suspension erhalten. Die Reaktion erfolgt bei einer Temperatur von 60°C (72 h Reaktionszeit). Das Molekulargewicht des gebildeten PDMS beträgt $2000 \cdot 10^3$ g/mol (mit GPC bestimmt). Nach Beendigung der Reaktion wird das Produkt dreimal gewaschen.

30

Herstellung des Hybridsystems

Zur Herstellung der Miniemulsion werden 2.842 g PDMS, 0.158 g IPDI und 3 g Styrol eingesetzt. Nach einstündigem Rühren bei höchster Magnetrührerstufe werden 25 mg Dioctylzinndilaurat als Katalysator zugegeben, dann wird die Miniemulsion durch

35 zweiminütiges Ultraschallen (Branson Sonifier W450 Digital) bei einer Amplitude von 90 % (Branson sonifier W450) unter Eiskühlung hergestellt. Anschließend wird die Temperatur auf 60°C erhöht. Nach 3 Stunden Reaktion bei 60°C wird die Temperatur auf 72°C erhöht und es werden 40 mg KPS zugesetzt. Die Reaktion ist nach 4 Stunden beendet.

40 Teilchengröße: 75 nm

Molekulargewicht (PS): $310 \cdot 10^3$ g/mol

Beispiel 8:

Wie Beispiel 7, Monomermischung aus 2.842 g PDMS, 0.158 g IPDI und 3 g Butylacrylat.

Teilchengröße: 97 nm

5 Molekulargewicht (PU): $40 \cdot 10^3$ g/mol

Molekulargewicht (PA): $290 \cdot 10^3$ g/mol

Beispiel 9:

10,7 g Tegomer H-Si 2111, 14,96 g geschmolzenes Cyclohexandimethanol und 15,8 g
10 IPDI werden gemischt und mit 96,6 g VE-Wasser, das 3,7 g Texapon NSO enthält, mit
einem Magnetrührer gerührt. Dann wird mit einem Branson Sonifier W 450 4 min bei
100% Amplitude und 50% Puls unter Eiskühlung beschallt. Die Probe wird mit 6 Tropfen
DBTL versetzt und 5 h auf 60°C erwärmt. Nach Filtration über 40 my beträgt der
Feststoffgehalt 25 %,

15 Teilchengröße: 239 nm

Beispiel 10:

2,5 g Tegomer H-Si 2111, 2,19 g geschmolzenes Cyclohexandimethanol, 3,18 g Poly-
etherol Lupranol VP 9343 und 4,2 g IPDI werden gemischt und mit 27,4 g VE-Wasser,
20 das 1,6 g Steinapol NLS enthält mit einem Magnetrührer gerührt. Dann wird mit einem
Branson Sonifier W 450 90 s bei 100 % Amplitude und 50 % Puls unter Eiskühlung
beschallt. Die Probe wird mit 2 Tropfen DBTL versetzt und 4 h auf 60°C erwärmt. Nach
Filtration über 40 my beträgt der Feststoffgehalt 29 %,

Teilchengröße: 104 nm

25

Beispiel 11, Vergleichsbeispiel: PolyTHF1000 statt Tegomer H-Si 2111:

2,85 g PolyTHF1000, 2,06 g geschmolzenes Cyclohexandimethanol, 2,99 g Poly-
etherol Lupranol VP 9343 und 3,96 g IPDI werden gemischt und mit 26,9 g VE-Wasser,
30 das 1,6 g Steinapol NLS enthält mit einem Magnetrührer gerührt. Dann wird mit einem
Branson Sonifier W 450 90 s bei 100 % Amplitude und 50 % Puls unter Eiskühlung
beschallt. Die Probe wird mit 2 Tropfen DBTL versetzt und 4 h auf 60°C erwärmt. Nach
Filtration über 40 my beträgt der Feststoffgehalt 28,6 %,

Teilchengröße: 217 nm

35 Beispiel 12:

32,1 g Tegomer H-Si 2111, 7,0 g Butandiol 1,4, 1,6 g Hexadecan und 25,9 g IPDI wer-
den gemischt und mit 108,4 g VE-Wasser und 17,4 g Steinapol NLS bei RT mit einem
Magnetrührer gerührt. Dann wird mit einem Branson Sonifier W 450 4 min. bei 100 %
Amplitude und 50 % Puls unter Eiskühlung beschallt. Die Probe wird mit 6 Tropfen

40 DBTL versetzt und 5 h auf 60°C erwärmt. Nach Filtration über 40 my beträgt der Fest-
stoffgehalt 31,2 %

Teilchengröße: 235 nm

Vergleichsbeispiel 13:

35,2 g pTHF1000, 6,3 g Butandiol 1,4, 1,6 g Hexadecan und 23,47 g IPDI werden gemischt und mit 108,4 g VE-Wasser und 17,4 g Steinapol NLS bei RT mit einem Magnetrührer gerührt. Dann wird mit einem Branson Sonifier W 450 4 min bei 100 %

- 5 Amplitude und 50 % Puls unter Eiskühlung beschallt. Die Probe wird mit 6 Tropfen DBTL versetzt und 5 h auf 60°C erwärmt. Nach Filtration über 40 my beträgt der Feststoffgehalt 31 %

Teilchengröße: 265 nm

10 **Beispiel 14:**

22,3 g Tegomer H-Si 2111, 12,7 g 3-Methyl-Pentandiol-1,5; 1,6 g Hexadecan und 30 g IPDI werden gemischt und mit 108,4 g VE-Wasser und 17,4 g Steinapol NLS bei RT mit einem Magnetrührer gerührt. Dann wird mit einem Branson Sonifier W 450 4 min bei 100 % Amplitude und 50 % Puls unter Eiskühlung beschallt. Die Probe wird mit

- 15 6 Tropfen DBTL versetzt und 5 h auf 60°C erwärmt. Nach Filtration über 40 my beträgt der Feststoffgehalt 31,8 %

Teilchengröße: 209 nm

Vergleichsbeispiel 15:

- 20 25 g Polyesterdiol (OHZ 105 mg KOH/g), 11,6 g 3-Methyl-Pentandiol-1,5; 1,6 g Hexadecan und 27,5 g IPDI werden gemischt und mit 108,4 g VE-Wasser und 17,4 g Steinapol NLS bei RT mit einem Magnetrührer gerührt. Dann wird mit einem Branson Sonifier W 450 4 min bei 100 % Amplitude und 50 % Puls unter Eiskühlung beschallt. Die Probe wird mit 6 Tropfen DBTL versetzt und 5 h auf 60°C erwärmt. Nach Filtration über
- 25 40 my beträgt der Feststoffgehalt 31 %

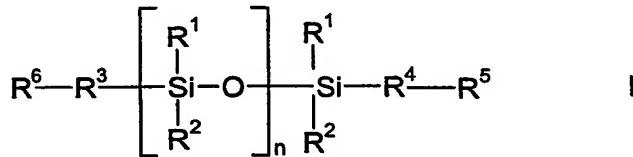
Teilchengröße: 294 nm

Beispiel 16:

- 30 32,9 g Tegomer H-Si 2111, 7,2g Butandiol 1,4, und 26,6 g IPDI werden gemischt und mit 108,4 g VE-Wasser und 17,4 g Steinapol NLS bei RT mit einem Magnetrührer gerührt. Dann wird mit einem Branson Sonifier W 450 4 min. bei 100 % Amplitude und 50 % Puls unter Eiskühlung beschallt. Die Probe wird mit 6 Tropfen DBTL versetzt und 5 h auf 60°C erwärmt. Nach Filtration über 40 my beträgt der Feststoffgehalt 29 %
- Teilchengröße: 269 nm

Patentansprüche

1. Wässrige Dispersion eines Polyurethans, erhältlich durch Umsetzung von Polysocyanaten und mit Isocyanat reaktiven Verbindungen in Miniemulsion, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den mit Isocyanat reaktiven Verbindungen zu mindest zum Teil um Polysiloxane der Formel I



10 handelt wobei,

R¹ und R² unabhängig voneinander für einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit maximal 20 C-Atomen, der gegebenenfalls auch Heteroatome wie O oder N enthalten kann, stehen,

15 R³ und R⁴ unabhängig voneinander für eine Einfachbindung oder einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit maximal 20 C-Atomen, der gegebenenfalls auch Heteroatome wie O oder N enthalten kann, stehen

20 R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander für eine Gruppe OH, SH, NH₂ oder NHR⁷ stehen und R⁷ ein einwertiger Kohlenwasserstoffrest mit maximal 20 C-Atomen, der gegebenenfalls auch Heteroatome wie O oder N enthalten kann, ist

und n für eine ganze Zahl von 1 bis 100 steht.

25 2. Wässrige Dispersion gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

R¹ und R² unabhängig voneinander für eine C₁-C₄-Alkylgruppe stehen,

30 R³ und R⁴ unabhängig voneinander für eine Einfachbindung oder eine C₁-C₆-Alkylengruppe stehen.

R⁵ und R⁶ unabhängig für eine Gruppe OH, SH, NH₂ oder NHR⁷ stehen und R⁷ ein C₁-C₄-Alkylrest ist.

35 3. Wässrige Dispersion gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyurethan aufgebaut ist aus

- a) Polyisocyanaten
 - b) Polyolen, von denen
- 5 b₁) 10 bis 100 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Polyole (b), ein Molekulargewicht von 500 bis 5000 g/mol aufweisen,
- 10 b₂) 0 bis 90 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Polyole (b), ein Molekulargewicht von 60 bis 500 g/mol aufweisen,
- 15 c) von den Monomeren (a) und (b) verschiedene Monomere mit wenigstens einer Isocyanatgruppe oder wenigstens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe, die darüber hinaus wenigstens eine hydrophile Gruppe oder eine potentiell hydrophile Gruppe tragen,
- 20 d) gegebenenfalls weiteren von den Monomeren (a) bis (c) verschiedenen Verbindungen mit mindestens 2 gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen, von denen mindestens eine Gruppe eine primäre oder sekundäre Aminogruppe oder eine Mercaptogruppe ist,
- 25 e) gegebenenfalls von den Monomeren (a) bis (d) verschiedenen einwertigen Verbindungen mit einer reaktiven Gruppe, bei der es sich um eine alkoholische Hydroxylgruppe, eine primäre oder sekundäre Aminogruppe oder eine Isocyanatgruppe handelt.
- 30 4. Wässrige Dispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyurethan zu 1 bis 90 Gew. % aus Polysiloxanen der Formel I besteht.
- 35 5. Wässrige Dispersionen, enthaltend ein Polyurethan gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 und mindestens ein weiteres Polymer, insbesondere ein durch radikalische Polymerisation erhältliches Polymer.
- 40 6. Verfahren zur Herstellung von wässrigen Polyurethandispersionen durch Umsetzung von Polyisocyanaten und Verbindungen, die mit Isocyanat reaktive Gruppen enthalten, in wässriger Miniemulsion dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den mit Isocyanat reaktiven Verbindungen zumindest zum Teil um Polysiloxane der Formel I handelt.
- 40 7. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Miniemulsion eine Monomertröpfchengengröße von 50 bis 500 nm hat.

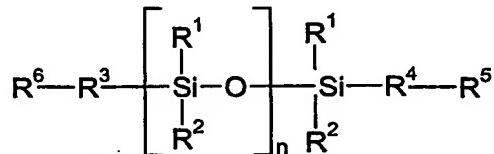
8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Polysiloxane durch Umsetzung ihrer Ausgangsverbindungen *In situ* vor, während oder nach der Herstellung der Miniemulsion hergestellt werden.

- 5 9. Verwendung der wässrigen Dispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 in Beschichtungsmitteln, Klebstoffen, Imprägnierungsmitteln, Dichtungsmassen oder kosmetischen Zubereitungen.

10. Verwendung der wässrigen Dispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 als Schaumstabilisatoren in Polyurethanschäumen.

Polyurethandispersion mit Siloxangruppen**Zusammenfassung**

- 5 Wässrige Dispersion eines Polyurethans, erhältlich durch Umsetzung von Polyisocyanaten und mit Isocyanat reaktiven Verbindungen in Miniemulsion, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den mit Isocyanat reaktiven Verbindungen zumindest zum Teil um Polysiloxane der Formel I



10

handelt wobei,

- 15 R^1 und R^2 unabhängig voneinander für einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit maximal 20 C-Atomen, der gegebenenfalls auch Heteroatome wie O oder N enthalten kann, stehen,

- 20 R^3 und R^4 unabhängig voneinander für eine Einfachbindung oder einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit maximal 20 C-Atomen, der gegebenenfalls auch Heteroatome wie O oder N enthalten kann, stehen

25 R^5 und R^6 unabhängig für eine Gruppe OH, SH, NH₂ oder NHR⁷ stehen und R^7 ein einwertiger Kohlenwasserstoffrest mit maximal 20 C-Atomen, der gegebenenfalls auch Heteroatome wie O oder N enthalten kann, ist

und n für eine ganze Zahl von 1 bis 100 steht.